

MANUFACTURE OF SUPERCONDUCTOR COIL**Publication number:** JP1147814 (A)**Publication date:** 1989-06-09**Inventor(s):** NAKAYAMA SHIGEO**Applicant(s):** TOSHIBA CORP**Classification:****- international:** *B28B1/00; H01B13/00; H01F6/06; B28B1/00; H01B13/00; H01F6/06; (IPC1-7): B28B1/00; H01B13/00; H01F5/08***- European:****Application number:** JP19870306535 19871203**Priority number(s):** JP19870306535 19871203**Abstract of JP 1147814 (A)**

PURPOSE:To supply oxygen and treat oxygen thermally, to introduce oxygen sufficiently and to obtain a superconductor coil having excellent characteristics easily by repeating the decompression of a configuration atmosphere and replacement by oxygen gas. **CONSTITUTION:**A superconductor wire rod in which the inside of a metallic tube is filled with oxide superconductor powder is wound to a coil shape required. A wound body acquired by a winding process is thermally treated while repeating bringing to the state of decompression of at least a configuration atmosphere and the supply of oxygen gas as the gas is left as it is brought to the state of normal pressure. A perovskite type oxide superconductor having a high critical temperature and containing a rare earth element is used as an oxide superconductor. Consequently, the oxide superconductor can be supplied uniformly with oxygen. Accordingly, a superconductor coil having excellent characteristics is obtained easily.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-147814

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月9日

H 01 F 5/08
B 28 B 1/00
H 01 B 13/00

Z A A
Z A A
H C U

N-6447-5E
H-6865-4G
Z-8832-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 超電導体コイルの製造方法

⑯ 特 願 昭62-306535

⑰ 出 願 昭62(1987)12月3日

⑱ 発 明 者 中 山 茂 雄 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究所内

⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑳ 代 理 人 弁 理 士 須 山 佐 一

明 細 書

1. 発明の名称

超電導体コイルの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 金属管内に酸化物超電導体粉末が充填された超電導体線材を所要のコイル形状に巻回する工程と、この巻回工程により得た巻回体を、配置雰囲気を少なくとも減圧状態にした後に酸素ガスを常圧状態まで供給することを繰返しつつ熱処理する工程とを有することを特徴とする超電導体コイルの製造方法。

(2) 前記巻回体中の酸化物超電導体粉末を焼成した後に前記熱処理工程を行うことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の超電導体コイルの製造方法。

(3) 前記超電導体線材の金属管表面から内部充填物まで通する貫通孔を形成し、この貫通孔を有線物で塞いだ後に所要のコイル形状に巻回することを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の超電導体コイルの製造方法。

(4) 前記酸化物超電導体は、希土類元素を含有するペロブスカイト型の超電導体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれか1項記載の超電導体コイルの製造方法。

(5) 前記酸化物超電導体は、希土類元素、BaおよびCuを原子比で実質的に1:2:3の割合で含有することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれか1項記載の超電導体コイルの製造方法。

(6) 前記酸化物超電導体は、 $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Lnは希土類元素から選ばれた少なくとも1種、 δ は酸素欠陥を表す。)で示される酸素欠陥型ペロブスカイト構造を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか1項記載の超電導体コイルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、酸化物超電導体を使用した超電導体コイルの製造方法に関する。

〔従来の技術〕

近年、Ba-La-Cu-O系の層状ペロブスカイト型の酸化物が高い臨界温度を有する可能性のあることが発表されて以来、各所で酸化物超電導体の研究が行われている(2. Phys. B Condensed Matter 64, 189-193(1986))。その中でもY-Ba-Cu-O系で代表される酸素欠陥を有する欠陥ペロブスカイト型($(\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta})$)(δ は酸素欠陥を表し通常1以下、Lnは、Y、La、Sc、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuから選ばれた少なくとも1種の元素、Baの一部はSr等で置換可能)の酸化物超電導体は、臨界温度が90K以上と液体窒素の沸点以上の高い温度を示すため非常に有望な材料として注目されている(Phys. Rev. Lett. Vol. 58 No. 9, 908-910)。

ところで、このような酸化物超電導体は、結晶性の酸化物の焼結体あるいはその粉末として得られるため、これらを例えば超電導体コイルとして利用する場合、まず金属管に酸化物超電導体粉末を充填した後、線引きする等して長尺化して線材

とし、次いで適当な巻棒にこの超電導体線材を巻回することによりコイルとして使用することが試みられている。

また、この酸化物超電導体は巻回時に生じる歪等によって超電導特性が低下するため、酸化物超電導体粉末を充填し長尺化した線状体を所要のコイル形状に巻回した後に、結晶中に酸素を供給し超電導特性を向上させるための熱処理を行うことが適切であるとされている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上述したように所要のコイル形状に巻回した後に熱処理を行うと、金属管として酸素供給能力に優れた管を使用したとしても巻回体の内層側には十分に酸素が供給されず、超電導体としての特性が充分に得られないという問題がある。このように、巻回体の外層側と内層側とで超電導特性が不均質であると、この超電導体コイルを例えば超電導磁石として使用した場合、当然ながらその特性が発揮できない等、種々の問題を引起してしまう。

本発明はこのような従来の問題点を解決するためになされたもので、巻回体中の巻き位置にかかわらず酸化物超電導体に均一に酸素を供給することを可能にし、全体の超電導特性を均一に向上させた超電導体コイルを製造する方法を提供することを目的とする。

〔発明の構成〕

〔問題点を解決するための手段と作用〕

本発明の超電導体コイルの製造方法は、金属管内に酸化物超電導体粉末が充填された超電導体線材を所要のコイル形状に巻回する工程と、この巻回工程により得た巻回体を、少なくとも配置雰囲気を減圧状態にした後に酸素ガスを常圧状態まで供給することを繰返しつつ熱処理する工程とを有することを特徴としている。

酸化物超電導体としては、多数のものが知られているが、臨界温度の高い、希土類元素含有のペロブスカイト型の酸化物超電導体の使用が実用的効果が高い。ここでいう希土類元素を含有しペロブスカイト型構造を有する酸化物超電導体は、超

電導状態を実現できるものであればよく、例えば $\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 系(δ は酸素欠陥を表し通常1以下の数、Lnは、Y、La、Sc、Nd、Sm、Eu、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等の希土類元素から選ばれた少なくとも1種の元素、Baの一部はCa等で置換可能)等の酸素欠陥を有する欠陥ペロブスカイト型、Sr-La-Cu-O系等の層状ペロブスカイト型等の広義にペロブスカイト型を有する酸化物が例示される。また、希土類元素は広義の定義とし、Sc、YおよびLa系を含むものとする。代表的な系としてY-Ba-Cu-O系のほかに、YをLu、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等の希土類で置換した系、Sc-Ba-Cu-O系、Sr-La-Cu-O系、さらにSrをBa、Caで置換した系等が挙げられる。

本発明に使用される酸化物超電導体粉末は、例えば以下のようにして製造される。

まず、Y、Ba、Cu等のペロブスカイト型酸化物超電導体の構成元素を十分混合する。混合の際には、 Y_2O_3 、 BaCO_3 、 CuO 等の酸化物や炭酸塩を原料として用いることができるほか、焼成後酸

化物に転化する硝酸塩、水酸化物等の化合物を用いてもよい。さらには共沈法等で得たシュウ酸塩等を用いてもよい。ペロブスカイト型酸化物超電導体を構成する元素は、基本的に化学量論比の組成となるように混合するが、多少製造条件等との関係等でずれていても差支えない。例えば、Y-Ba-Cu-O系ではY 1 molに対しBa 2 mol、Cu 3 molが標準組成であるが、実用上はY 1 molに対して、Ba 2 ± 0.5 mol、Cu 3 ± 0.2 mol程度のずれは問題ない。

そして、前述の原料を十分に混合した後、850～980℃程度の温度で焼成する。次いで、必要に応じて酸素含有雰囲気中、好ましくは酸素雰囲気中で熱処理するか、または同様な雰囲気中で300℃程度まで徐冷することにより、酸素欠陥に酸素を導入し超電導特性を向上させることができる。この熱処理は、通常300～700℃程度で行う。

次に、この焼成物をボールミル、サンドグラインド、その他公知の手段により粉砕する。このとき、ペロブスカイト型の酸化物超電導体は、へき

断面から分割されて微粉末となる。この粉砕は、平均粒径が0.1～5 μ mとなるように行うことが好ましい。

このようにして得られた酸化物超電導体粉末は、酸素欠陥を有する酸素欠陥型ペロブスカイト構造($\text{LnBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (δ は通常1以下の数))となる。なお、BaをSrやCa等で置換することも可能であり、さらにCuの一部をTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn等で置換することもできる。この置換量は、超電導特性を低下させない程度の範囲で適宜設定可能であるが、あまり多量の置換は超電導特性を低下させてしまうので80mol%以下とする。

本発明の超電導体コイルの製造方法についてさらに詳述すると、まず上述したような方法により作製した酸化物超電導体粉末を金属管内に充填する。この金属管の材質としては、例えば銅、ステンレス鋼等が挙げられ、特に銅は高温においても酸化されず、酸素供給能力および形状維持能力に優れているためその使用が好ましい。次いで、スウェーピングマシン等により管材外から粉末を

つき固めた後、伸線加工を施す等して長尺化して線状に加工する。

次に、適当な巻棒にこの線状体を巻回し、所望形状のコイルを成形する。この巻回体内の超電導体線材間の絶縁は、例えば巻回前に超電導体線材にアルミナ繊維のような絶縁物からなるスリーブを被せて巻回したり、巻回後に無機ポリマーワニスを含浸させ、熱処理によって絶縁層を形成させることにより行える。

また、この巻回工程前に、熱処理時における酸化物超電導体への酸素導入量をより高めるために、金属管の表面から内部充填物に達する複数の貫通孔を形成することも効果的である。この貫通孔の形成は、ドリルやレーザ加工により容易に行うことが可能である。この貫通孔の大きさは、あまり大きいと後述する巻回時に不便であり、また逆に小さすぎると酸素供給量向上効果が不充分であるため、直径0.1mm～0.5mm程度が適当である。また、均一に酸化物超電導体に酸素を供給するために等間隔または連続して設けることが好ましい。

また、この貫通孔の存在により、巻回時に酸化物超電導体が損失する恐れがあるため、一旦貫通孔を糊組成物、ゴム、樹脂等の有機物により塞いだ後に巻回工程を行うことが好ましい。

次いで、この巻回体中の酸化物超電導体への酸素導入のための熱処理を行う。この熱処理は、まず850℃～980℃程度の温度で1～50時間程度の条件で焼成し、酸化物超電導体粉末を焼結させた後に行うと効果的である。

この熱処理工程は、300℃～900℃程度の温度条件により行うか、あるいは上述した焼成工程に続いてこの焼成温度から、好ましくは600℃程度まで降温させてから、300℃程度まで徐冷したり、また300℃～700℃程度の温度で数時間程度保持することにより行う。600℃程度から酸素の供給を行うと、結晶相が銅方晶となるため酸素吸収効率が高くなり効果的である。そして、この熱処理時における酸素供給のために、焼成炉内を一旦10 torr以下程度の減圧状態、好ましくは真空状態(1×10^{-1} torr程度)とした後に酸素ガスを常圧

状態まで供給することを繰返し行う。このようにして、一旦焼成炉内を少なくとも減圧状態、すなわち焼成炉内の雰囲気と真空排気することによって、焼成工程によって生じる超電導体線材内の空隙部分の残留ガスも排気され、この後に酸素ガスによって焼成炉内を置換することにより巻回体の外層側や内層側といったような巻き位置にかかわらず、均一にかつ十分に酸素を供給することが可能となる。

このようにして、焼成炉内の雰囲気と酸素ガスにより置換しながら熱処理を行うことにより、酸化物超電導体の酸素空席への酸素導入量が高くなり、したがって酸素空席の少ない酸化物超電導体となり、超電導特性に優れたものとなる。

(実施例)

次に、本発明の実施例について説明する。

実施例

粒径 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の BaCO_3 粉末 2mol%、 Y_2O_3 粉末 0.5mol%、 CuO 粉末 3mol% を、充分混合して大気中 900℃で48時間焼成して反応させた後、こ

まう。そして、この温度で7時間保持して酸化物超電導体粉末を焼結させた。この酸化物超電導体の粉末の焼結により酸化物超電導体の体積は減少し、超電導体線材内には空隙が形成される。次いで、600℃まで5℃/分で降温させ、600℃で1時間保持してから370℃まで0.5℃/分で徐冷した。この600℃から370℃までの間は、焼成炉内を 1×10^{-4} torr程度への排気と酸素ガスの常圧状態となるまでの供給とを繰返し行うことにより、酸化物超電導体の焼結によって生じた空隙にも十分に酸素を供給しながら熱処理を施した。なお、

1回当たりの酸素供給時間は約10分とした。このようにして熱処理を施して、目的とする超電導体コイルを得た。

このようにして得た超電導体コイルの超電導特性を測定したところ、臨界温度は89Kで、臨界電流密度は 10000 A/cm^2 と良好な結果が得られた。また、この超電導体コイルに80Aの電流を流し、発生磁場の強度を測定したところ、0.09 Tであった。

の焼成物をさらに酸素雰囲気中で800℃で24時間焼成して反応させ、酸素空席に酸素を導入した後、ボールミルを用いて粉砕し、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のペロブスカイト型の酸化物超電導体粉末を得た。

次に、この酸化物超電導体粉末を外径20mm×内径16mm×長さ70mmの一端を銅材により封止された銅管中に入れ、プレス圧 110 ton/cm^2 でつきかためた後、他端に銅柱をして通気孔を残して溶接し、次いでタークスヘッド盤で一端を保持して外径2.0mmまで冷間で伸線加工を施し、線状に加工した。

次いで、この線状体の径方向にドリルによって5mm間隔で直径0.2mmの貫通孔を形成し、この貫通孔内にエポキシ樹脂を充填した。

次に、この超電導体線材を、その外周にアルミナ被膜からなるスリーブを被せて巻回部の寸法が直径30mm×長さ200mmの巻枠に30層巻回した。

次いで、このようにして作製した超電導体線材の巻回体を焼成炉内に配置し熱処理を施した。熱処理は、まず930℃まで昇温する。この昇温過程において、貫通孔内のエポキシ樹脂は揮散してし

[発明の効果]

以上の実施例からも明らかなように、本発明の超電導体コイルの製造方法によれば、超電導特性を向上させるための熱処理を、配置雰囲気と酸素ガスによる置換とを繰返し行うことにより酸素を供給しているため、巻回体の巻き位置にかかわらず十分に酸素が導入される。したがって、巻回体全体が優れた超電導特性を示し、特性に優れた超電導体コイルを容易に得ることが可能となる。

出願人 株式会社 東芝
代理人 弁理士 須山 佐一